

PAT-NO: JP403285208A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03285208 A
TITLE: CONDUCTIVE PASTE
PUBN-DATE: December 16, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
SEGAWA, SHIGETOSHI
BABA, YASUYUKI
FUKUNAGA, YASUKAZU
OTANI, HIROYUKI
ARISUE, KAZUO
NAKATANI, SEIICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

| | |
|--------------------------------|---------|
| NAME | COUNTRY |
| MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD | N/A |

APPL-NO: JP02086564

APPL-DATE: March 30, 1990

INT-CL (IPC): H01B001/20, H05K001/09 , C08L029/14

US-CL-CURRENT: 524/431

ABSTRACT:

PURPOSE: To make the sintering shrinkage timing of conductive paste agree with that of the material of a substrate to increase reliability by a method wherein conductive paste has an inorganic component containing glass frit and MgO powder in addition to CuO powder and an organic vehicle component made up of at least an organic binder and a solvent.

CONSTITUTION: This conductive paste has an organic vehicle component made up of an inorganic component containing CuO powder at 87.0-99.4wt.%, glass frit at 0.5-10.0wt.% and MgO powder at 0.1-3.0wt.%, and an organic vehicle component made up of at least an organic binder and a solvent. Moreover, this conductive paste has an inorganic component containing CuO powder at 67.0-96.4wt.%, MgO powder at 0.1-3.0wt.% and at least one or more of Al_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 and MnO_2 at 3.0-20.0wt.%, and an organic vehicle component made up of at least an organic binder and a solvent. The amount of addition of MgO is 0.5-3wt.%. It is thereby possible to make the sintering shrinkage timing and the contraction volume of the conductive paste agree with those of the material of a substrate.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

平3-285208

⑬ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成3年(1991)12月16日
 H 01 B 1/20 A 7244-5G
 H 05 K 1/09 A 8727-4E
 // C 08 L 29/14 LHA 6904-4J
 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 導電性ペースト

⑯ 特 願 平2-86564

⑰ 出 願 平2(1990)3月30日

⑱ 発 明 者 瀬 川 茂 俊 香川県高松市寿町2丁目2番10号 松下寿電子工業株式会
社内
 ⑱ 発 明 者 馬 場 康 行 香川県高松市寿町2丁目2番10号 松下寿電子工業株式会
社内
 ⑱ 発 明 者 福 永 靖 一 香川県高松市寿町2丁目2番10号 松下寿電子工業株式会
社内
 ⑱ 発 明 者 大 谷 博 之 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 有 末 一 夫 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 中 谷 誠 一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
 ⑳ 代 理 人 弁理士 栗野 重孝 外1名

明 細 書

1、発明の名称

導電性ペースト

2、特許請求の範囲

(1) CuO粉末87.0～99.4重量%に、ガラスフリット0.5～10.0重量%と、MgO粉末0.1～3.0重量%含有した無機成分と、少なくとも有機バインダと溶剤よりなる有機ビヒクル成分を備えたことを特徴とする導電性ペースト。

(2) CuO粉末67.0～96.4重量%に、ガラスフリット0.5～10.0重量%と、MgO粉末0.1～3.0重量%、さらにAl₂O₃、SnO₂、TiO₂、MnO₂の内少なくとも1種以上を3.0～20.0重量%含有した無機成分と、少なくとも有機バインダと溶剤よりなる有機ビヒクル成分を備えたことを特徴とする導電性ペースト。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、回路基板用導電性ペーストに関するものであり、特に低温焼成セラミック多層配線基板(以下MLCと略す。)の電極及びビアホール用電極材料として使用される導電ペーストに関する。

従来の技術

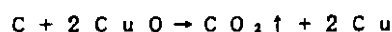
セラミック誘電体基質に適用する導体組成物には、Au、Ag/Pd等の貴金属を用いるものと、W、Mo、Ni、Cu等の卑金属を用いる場合がある。特にMLCは、この金属材料に有機バインダ、溶剤を加えてペースト状にしたものをアルミナ等の絶縁基板上にスクリーン印刷し、焼き付けて導体パターンを形成するものである。又、セラミック多層基板ではこれらの導体ペーストの他に絶縁材料としてのセラミックやガラス粉末を有機バインダを溶かした溶剤中に分散させたものを用いて多層化する方法と、前記の絶縁粉末、有機バインダ等からなるグリーンシート上に、前記導体ペーストでパターン形成したものを積層して多層化する方法がある。これらに使用される金属

導体材料に注目すると、Au、Ag/Pdは空气中で焼成できる反面、貴金属であるためコストが高い。一方、W、Ni、Cuは、卑金属で安価であるが、焼成雰囲気を選元雰囲気か中性の雰囲気で行う必要がある。又、W、Moでは、1500℃以上の高温焼成となる。さらに信頼性の面からAuでは、半田食われが問題となり、Ag/Pdでは、マイグレーション及び導体抵抗が高いという問題がある。そこで、安価で電気抵抗が低く、半田付け性の良好なCuを用いるようになってきた。

例えば、米国特許第4072771号明細書⁴には、Cuペーストの組成、同じく特開昭56-93396号公報に開示されている。前者はCu粉にガラスフリットを含有する組成物、後者はガラスフリットを含まない組成物での構成が記載されている。

しかしCuを使う上でも課題がある。それは、Cu電極による誘電体基質への焼成は、還元もしくは中性雰囲気となり、ペースト中の有機バイン

ダの分解除去が困難となるからである。これは、窯素中の酸素濃度が低いためバインダの分解が起こらず、カーボンの形で残り、メタライズ性能に悪影響を及ぼす。逆に酸素濃度が高いと、Cu電極が酸化され、誘電体中に拡散して電極として機能しなくなる。そのため焼成は、窯素雰囲気中に若干の酸素をコントロールしながら供給することで行われる。そして、残存したカーボンが酸化銅と反応して電極層にブリストを発生させたり、電極-誘電体間のマッチングを悪くさせる要因となる。



このようにCuペーストは、有機バインダの使用に多くの課題を有している。

そこで近年、導体材料の出発原料にCuOを用いる新しいCu電極多層セラミック基板の製造方法が開発された。つまりセラミックグリーンシート上にCuO導体組成物によって配線パターンを形成し、積層の後、酸化性雰囲気中の熱処理で前記CuO導体組成物、及びセラミックグリーン

シート中の有機残基を熱分解する工程と、還元雰囲気中の熱処理でCu金属に還元する工程と、窯素雰囲気でのセラミック基質の焼成を行う工程より作製されるという構成を備えたものである。例えば特開昭61-26293号公報、米国特許4,795,512号明細書、同じく米国特許4,863,683号明細書に開示されている。このセラミック積層体の製造方法によれば絶縁基板及びペースト中の有機バインダの分解除去が容易となり、かつ良好なCuのメタライズが得られる。

発明が解決しようとする課題

しかしながら上記のような構成では、MLCの内部電極及びビアホールを形成する時、CuOを還元、焼結させるために、金属Cuの収縮により第2図に示すように各誘電体層（グリーンシート）2と内部電極部1の間に空洞部4が発生する。又同時にビアホール電極3と誘電体層2の間に空洞部4が同じく発生するという課題を有していた。前者の空洞部は誘電体材料とCu粉の焼

結収縮タイミングが同一でないために起こると考えられ、又後者は焼結後の収縮率の差、換言すれば焼結後の体積差から起こるもの（ミスマッチ）と考えられる。このような現象が起こると、内部電極とビアホール電極の導通不良等の信頼性を著しく低下させるという不都合があった。

本発明は上記課題に鑑み、焼結収縮タイミングの基板材料との同一化で信頼性の高い内部電極用導電性ペーストを提供するものである。又、焼結体積をコントロールすることで良好なビアホール用導電性ペーストをあわせて提供するものである。

課題を解決するための手段

上記課題を解決するために本発明の導電性ペーストは、CuO粉末の他にガラスフリットとMgO粉末を含有した無機成分と、少なくとも有機バインダと溶剤よりなる有機ビヒクル成分よりなる。又、一方の導電性ペーストはCuO粉末の他にガラスフリットとMgO粉末、さらにAl₂O₃、SnO₂、TiO₂、MnO₂の内少なくとも1種以上を含有した無機成分と、少なくとも有機バイ

ンダと溶剤よりなる有機ビヒクル成分よりなる。特に前者の導電性ペーストは内部電極用として適し、後者はビアホール電極用として適している。

作用

本発明は、セラミック積層体をつくる上で上記した構成のCuOペーストを用いることにより、セラミック材料と良好なマッチング性を得ることができるものである。本発明のCuOペーストは、CuOの他にガラスフリットとMgOを添加すること、もしくはさらに Al_2O_3 、 SnO_2 、 TiO_2 、 MnO_2 の内少なくとも1種以上を添加して得られる。本発明の導電性ペーストはセラミック積層体として、主に多層セラミック配線基板(MLC)等に適用され、MLCに対して本発明のCuOペーストは、前記の添加物を加えることで基板材料との焼結収縮タイミング、及び収縮体積を一致させることができCuとMLCとの一体化に適している。

本発明の導電性ペーストに含まれる添加物のうち、MgOは種々の検討の結果、Cu粉の焼結性

を阻害する効果のあることを見いだした。つまり、還元工程後のCu粉は基板材料と比べ焼結のタイミングが早過ぎるために隙間が生じたり、セラミック層にクラックが生じる原因となっていたが、MgOを添加することで、基板材料の焼結温度付近で焼結反応が起こるようになり、本発明のCuO組成物では上記のような問題が起こらない。この時、MgOの添加量が0.1重量%以下では効果が少なく空洞発生を抑えられない。又3重量%以上では焼結タイミングが遅すぎ、セラミック層にクラックを発生させる原因となる。よって望ましくは0.5~3%が良い。又、 Al_2O_3 、 SnO_2 、 TiO_2 、 MnO_2 等の添加物を同時に添加することで、電極層の焼結後の体積収縮がセラミック基板材料のそれと大差なくなる。その結果、ビアホール等の電極層で良好なメタライズが得られかつ良好な性能のビアホールが形成できる。又、これらの添加物の総添加物量が3重量%以下では、電極層の体積収縮を抑えることができない。よって、ビアホールとセラミック層との間

隙に空洞ができる。逆に20重量%以上では導体層の収縮が小さすぎるため、焼結体とのマッチング性が悪くなる。又、導体層のインピーダンスが著しく高くなるので良くない。望ましくは添加物が10~15重量%が良い。

実施例

以下本発明の一実施例の多層セラミック配線基板について、図面を参照しながら説明する。第1図は、本発明の第一の実施例における多層セラミック配線基板の断面図を示すものである。第1図において、1は内部電極、2は誘電体層、3はビアホール電極層である。

本発明のセラミック多層基板に使用した材料は、ガラス成分として硼珪酸ガラス(コーニング社製#7059)をセラミック成分としてアルミナ粉末を重量比で50対50混合した物を用いた。次に前記基板材料粉末を無機成分とし、有機バインディングとしてポリブチルブチラール可塑剤としてジ-n-ブチルフラレート、溶剤としてトルエンとイソプロピルアルコールの混合液(30対70

重量比)を第1表の通りの組成で混合しスラリーとした。

第1表 誘電体組成、グリーンシート組成

| 誘電体 | 前記組成 | 100wt% |
|---------|-------------------------|--------|
| グリーンシート | 有機バインディングPVB | 12wt% |
| | 可塑剤 DBP | 5wt% |
| | 溶剤 トルエン/エタノール 7/3 | 50wt% |

このスラリーを充分混合の後、ドクターブレード法で有機フィルム上に造膜し、グリーンシートとした。乾燥後の膜厚は、約200であった。このグリーンシートに必要な応じてビアホールを金型にてパンチングする。ビアホール径は、0.2mmであった。

次に導電性ペーストは、酸化第二銅粉(平均粒径3μm)に接着強度を得るためのガラスフリット及び各種の添加物を、第2表のような組成で混合した物を用いた。

第2表 酸化銅ペースト無機組成 (wt%)

| No | CuO | ガラス | MgO | SnO ₂ | TiO ₂ | MnO ₂ | Al ₂ O ₃ | インピー ダンス (mΩ/10μm) | 空洞化 | ビアマッ チング性 |
|----|-------|-----|------|------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------|-----|--------------|
| 1 | 96.95 | 3.0 | 0.05 | | | | | 3.0 | × | △ |
| 2 | 96.80 | 3.0 | 0.2 | | | | | 3.1 | ○ | △ |
| 3 | 96.50 | 3.0 | 0.5 | | | | | 3.3 | ○ | ○ |
| 4 | 96.00 | 3.0 | 1.0 | | | | | 3.5 | ○ | ○ |
| 5 | 94.00 | 3.0 | 3.0 | | | | | 18.2 | ○ | ○ |
| 6 | 92.00 | 3.0 | 5.0 | | | | | ∞ | ○ | × |
| 7 | 96.40 | 3.0 | 0.1 | 0.5 | | | | 3.0 | × | △ |
| 8 | 93.90 | 3.0 | 0.1 | 3.0 | | | | 4.4 | △ | △ |
| 9 | 91.90 | 3.0 | 0.1 | 5.0 | | | | 5.3 | ○ | ○ |
| 10 | 86.90 | 3.0 | 0.1 | 10.0 | | | | 8.5 | ○ | ○ |
| 11 | 76.90 | 3.0 | 0.1 | 20.0 | | | | 20.4 | ○ | ○ |
| 12 | 66.90 | 3.0 | 0.1 | 30.0 | | | | ∞ | ○ | × |
| 13 | 96.40 | 3.0 | 0.1 | | 0.5 | | | 3.4 | × | △ |
| 14 | 93.90 | 3.0 | 0.1 | | 3.0 | | | 3.6 | △ | △ |
| 15 | 91.90 | 3.0 | 0.1 | | 5.0 | | | 3.9 | ○ | ○ |
| 16 | 86.90 | 3.0 | 0.1 | | 10.0 | | | 5.8 | ○ | ○ |
| 17 | 76.90 | 3.0 | 0.1 | | 20.0 | | | 18.9 | ○ | ○ |

| No | CuO | ガラス | MgO | SnO ₂ | TiO ₂ | MnO ₂ | Al ₂ O ₃ | インピー ダンス (mΩ/10μm) | 空洞化 | ビアマッ チング性 |
|----|-------|-----|-----|------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------|-----|--------------|
| 18 | 66.90 | 3.0 | 0.1 | | 30.0 | | | 50.4 | ○ | × |
| 19 | 96.40 | 3.0 | 0.1 | | | 0.5 | | 3.1 | × | △ |
| 20 | 93.90 | 3.0 | 0.1 | | | 3.0 | | 3.3 | △ | △ |
| 21 | 91.90 | 3.0 | 0.1 | | | 5.0 | | 3.8 | ○ | ○ |
| 22 | 86.90 | 3.0 | 0.1 | | | 10.0 | | 6.7 | ○ | ○ |
| 23 | 76.90 | 3.0 | 0.1 | | | 20.0 | | 20.2 | ○ | ○ |
| 24 | 66.90 | 3.0 | 0.1 | | | 30.0 | | 51.3 | ○ | × |
| 25 | 96.40 | 3.0 | 0.1 | | | | 0.5 | 3.0 | × | △ |
| 26 | 93.90 | 3.0 | 0.1 | | | | 3.0 | 3.0 | △ | △ |
| 27 | 91.90 | 3.0 | 0.1 | | | | 5.0 | 3.5 | ○ | ○ |
| 28 | 86.90 | 3.0 | 0.1 | | | | 10.0 | 8.7 | ○ | ○ |
| 29 | 76.90 | 3.0 | 0.1 | | | | 20.0 | 18.0 | ○ | ○ |
| 30 | 66.90 | 3.0 | 0.1 | | | | 30.0 | 46.6 | ○ | × |

本発明の導電性ペーストの作製方法は、前記組成の無機粉末に、有機バインダであるエチルセルロースをタービネオールに溶かしたビヒクルとともに加えて、3段ロールにより、適度な粘度になるまで混練したものである。このようにして得られた導電性ペーストを、スクリーン印刷法にて前記のグリーンシート上に印刷し、乾燥の後に所望の層数熱と圧力を加えて積層する。そののち脱バインダ工程として、空气中で30分間熱処理した。脱バインダの温度は600℃であった。次に還元工程として水素を10%含む窒素雰囲気中で450℃の温度で1時間還元処理を行った。そして最後に窒素雰囲気中で10分間焼成した。焼成温度は900℃であった。それぞれの熱処理は、メッシュベルト炉で自動的に行われる。

完成したMLC基板の内部電極部のメタライズ性能をシート抵抗値（膜厚10μm換算）で評価した。又、内部電極の空洞化の抑制効果及びビアホールの電極埋設状態を、ビアホールマッチング性として評価した。空洞の評価は、内部電極の膜

厚に対して空洞部の厚みの比で表した。すなわち、全く空洞が存在しない場合は○、内部電極の膜厚の10%までが△、それ以上空洞がある場合は×とした。ビアホールマッチング性の評価は、定量的に表せないのでSEM観察による目視で評価した。以上の結果を第2表に示す。第2表からも明らかなように空洞化の抑制にMgOの添加が効果的であることが明らかである。又、添加物として Al_2O_3 、 SnO_2 、 TiO_2 、 MnO_2 を加えた場合でも同様に、ビアホールのマッチング性に効果があることがわかる。特に本実施例の場合、MgOを添加した導電性ペーストは、MLCの内部電極用に適し、他の添加物として特に Al_2O_3 を加えたものは、ビアホールの埋設用の導電性ペーストとして最適である。

発明の効果

以上のように本発明のCuOペーストは、CuOの他にガラスフリットとMgOを添加すること、もしくはさらに Al_2O_3 、 SnO_2 、 TiO_2 、 MnO_2 の内少なくとも1種以上を添加すること

で、基板材料との焼結収縮タイミング及び収縮体積を一致させることができ、CuとMLCとの一体化に適している。これにより、より信頼性の高いCu内部電極及びビアホールを持つMLCを提供するものである。

4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例における導電性ペーストを使用して作製したMLCの内部電極ならびにビアホールの断面図、第2図は従来のCuOペーストによるMLCの内部電極ならびにビアホールの断面図である。

1……内部電極、2……誘電体層、3……ビアホール電極層、4……空洞部。

代理人の氏名 弁理士 栗野重孝 ほか1名

